

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/32576 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C03C 13/00

La Motte Servolex (FR). LECLERCQ, Michel [FR/FR]; 15, rue Maître Cornille, F-73290 La Motte Servolex (FR). FOURNIER, Pascal [FR/FR]; 88, rue Vieille Monnaie, F-73000 Chambéry (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03038

(22) Date de dépôt international:
31 octobre 2000 (31.10.2000)

(74) Mandataires: VIGNESOULT, Serge etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (national): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SK, TR, UA, US, ZA.

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Données relatives à la priorité:
99/13836 4 novembre 1999 (04.11.1999) FR

Publiée:
— *Avec rapport de recherche internationale.*

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): VETRO-TEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CREUX, Sophie [FR/FR]; 25, avenue Théodore Reinach, F-73290

(54) Title: GLASS YARNS, COMPOSITE THEREOF, METHOD FOR MAKING SAME AND REINFORCING GLASS COMPOSITION

(54) Titre: FILS DE VERRE DE RENFORCEMENT, COMPOSITE DE CEUX-CI, PROCEDE DE LEUR FABRICATION ET COMPOSITION DE VERRE

(57) Abstract: The invention concerns a fibre yarn comprising the following constituents, within the limits defined below, expressed in weight percentages: SiO₂ 54.5 to 58 %; Al₂O₃ 12 to 15.5 %; SiO₂ + Al₂O₃ 70 to 73 %; CaO 17 to 25 %; MgO 0 to 5 %; RO = CaO + MgO 21 to 28 %; R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O up to 2 %; TiO₂ less than 1 %; Fe₂O₃ less than 0.5 %; B₂O₃ up to 3 %; F₂ less than 1 % and such that the ratio R1 = Al₂O₃/CaO is less than 0.7, and when SiO₂ is more than 57 %, the boron proportion B₂O₃ is higher than 2 %.

(57) Abrégé: Fil de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux: SiO₂ 54,5 à 58 %; Al₂O₃ 12 à 15,5 %; SiO₂ + Al₂O₃ 70 à 73 %; CaO 17 à 25 %; MgO 0 à 5 %; RO = CaO + MgO 21 à 28 %; R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O jusqu'à 2 %; TiO₂ moins de 1 %; Fe₂O₃ moins de 0,5 %; B₂O₃ jusqu'à 3 %; F₂ moins de 1 % et telle que le ratio R1 = Al₂O₃/CaO soit inférieur à 0,7, et lorsque SiO₂ est supérieur à 57 %, le taux de bore B₂O₃ est supérieur à 2 %.

WO 01/32576 A1

FILS DE VERRE DE RENFORCEMENT, COMPOSITE DE CEUX-CI, PROCEDE DE LEUR FABRICATION ET COMPOSITION DE VERRE

5

La présente invention concerne des fils (ou "fibres") de verre "de renforcement", c'est-à-dire utilisables pour le renforcement de matières organiques et/ou inorganiques et utilisables comme fils textiles, ces fils étant susceptibles d'être obtenus par le procédé qui consiste à étirer mécaniquement 10 des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule.

La présente invention vise plus précisément des fils de verre présentant une composition nouvelle particulièrement avantageuse.

Le domaine des fils de verre de renforcement est un domaine très 15 particulier de l'industrie du verre. Ces fils sont élaborés à partir de compositions de verre spécifiques, le verre utilisé devant pouvoir être étiré sous forme de filaments de quelques micromètres de diamètre suivant le procédé précédemment défini et devant permettre la formation de fils continus aptes à remplir notamment leur rôle de renfort. Les fils de verre de renforcement les plus couramment utilisés 20 sont ainsi les fils formés de verres qui dérivent de l'eutectique à 1170°C du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, en particulier les fils désignés sous le nom de fils de verre E, dont l'archétype est décrit dans les brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074. Les fils de verre E présentent une composition essentiellement à base de silice, d'alumine, de chaux et d'anhydre borique, l'anhydre borique, 25 présent à des taux allant en pratique de 5 à 13% dans les compositions de verres qualifiés "verre E", remplaçant une partie de la silice, les fils de verre E se caractérisant en outre par une teneur en oxydes alcalins (essentiellement Na_2O et/ou K_2O) limitée.

Depuis les deux brevets cités, les verres comprenant ces constituants ont 30 fait l'objet de nombreuses modifications ayant pour but de réduire les émanations de produits susceptibles de polluer l'atmosphère, de réduire le coût de la composition en diminuant la teneur des constituants les plus onéreux, d'améliorer l'aptitude de ces verres au fibrage (le fibrage ou formage correspondant à

l'opération d'étirage des filaments de verre à partir d'une filière selon le procédé précédemment évoqué), notamment en diminuant leur viscosité aux températures élevées ainsi que leur tendance à dévitrifier, d'améliorer telle ou telle propriété particulière.

5 On nomme "température de liquidus", notée " $T_{liquidus}$ ", la température où la vitesse de croissance du cristal le plus réfractaire est nulle. La température de liquidus donne la limite supérieure de zone de température où le verre peut avoir tendance à dévitrifier.

Des tentatives de réduire le coût des compositions ont notamment été 10 faites mais généralement au détriment de leur aptitude au fibrage, la mise en œuvre de ces verres pour obtenir des fils de renforcement devenant généralement plus difficile ou délicate, obligeant éventuellement à des modifications des installations de fibrage existantes ou des conditions de travail et entraînant éventuellement des baisses de rendement et une augmentation du 15 taux des déchets obtenus conduisant au final à une augmentation du coût global de la production. Des solutions ont été proposées dans les demandes WO 99/01393 et WO 99/12858.

Les compositions correspondant à ces solutions, telles que décrites dans 20 les exemples de ces demandes, conduisent à des températures caractéristiques relativement élevées.

On nomme "températures caractéristiques" les températures correspondant à des viscosités adaptées aux différentes étapes du procédé de fabrication des fils de verre :

25 – la température correspondant à une viscosité égale à 10^3 Poises (décipascal seconde) donne une indication précieuse sur la température autour de laquelle s'effectue généralement le fibrage, à partir notamment de filières en platine ;

30 – la température correspondant à une viscosité égale à $10^{2.5}$ Poises (décipascal seconde) donne une indication précieuse sur la température autour de laquelle s'effectue généralement le conditionnement du verre.

On nomme conditionnement du verre l'étape qui consiste notamment à transférer le verre chaud hors du four où sont fondues les matières premières et/ou les produits recyclés par des canaux destinés à

alimenter les filières en platine. On cherche notamment à éviter toute dévitrification du verre lors de cette étape.

On nomme "plage de fibrage", l'écart de température entre la température caractéristique correspondant à une viscosité de $10^{2.5}$ Poises (décipascal seconde) et la température de liquidus.

En effet les températures correspondant à une viscosité égale à 10^3 Poises (décipascal seconde) (notées Spinning temperature dans la "table 1") sont comprises entre 1255 et 1287°C selon les exemples (exemples 1 à 4) de WO 99/01393.

10 Les températures correspondant à une viscosité égale à 10^3 Poises (décipascal seconde) sont comprises entre 1255 et 1262°C et les températures correspondant à une viscosité égale à $10^{2.5}$ Poises (décipascal seconde) sont comprises entre 1341 et 1351°C selon les exemples (exemples 1 et 2) de WO 99/12858.

15 Ces températures caractéristiques sont plus élevées que les températures caractéristiques d'un verre E standard d'environ 50°C et même davantage.

Il en résulte la nécessité de maintenir le verre à des températures plus élevées à la fois pendant le conditionnement du verre et dans le dispositif de fibrage lui-même.

20 Cet inconvénient se traduit par un surcoût dans l'utilisation des compositions citées dans les deux demandes mentionnées, d'une part lié aux compléments d'apport thermique nécessaires pour conditionner le verre et aux coûts liés à un renouvellement plus fréquent des outils de fibrage, notamment les pièces en platine, dont le vieillissement s'accélère quand la température de fibrage s'élève.

25 Ce surcoût réduit le montant des économies que permet de réaliser le prix avantageux des matières premières des compositions décrites dans les deux demandes citées.

La mise au point des compositions plus économiques que les compositions
30 de verre E standard et dont les propriétés de fibrage sont voisines de celles du verre E standard reste encore à faire et est particulièrement souhaitable.

La présente invention a ainsi pour objet des fils de verre obtenus à partir de matières premières économiques et présentant une aptitude au fibrage proche de

celle du verre E.

Les fils de verre selon l'invention sont obtenus à partir d'une composition comprenant essentiellement les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

5	SiO ₂	54,5 à 58 %
	Al ₂ O ₃	12 à 15,5 %
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	70 à 73 %
	CaO	17 à 25 %
	MgO	0 à 5 %
10	RO = CaO + MgO	21 à 28 %
	R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	jusqu'à 2%
	TiO ₂	moins de 1 %
	Fe ₂ O ₃	moins de 0,5 %
	B ₂ O ₃	jusqu'à 3 %
15	F ₂	moins de 1 %

et telle que le ratio R₁ = Al₂O₃/CaO soit inférieur à 0,7, et lorsque SiO₂ est supérieur à 57 %, le taux de bore B₂O₃ est supérieur à 2 %.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les constituants de la composition respectent le critère basé sur le ratio R₂ = $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3}$, tel que 2,35 < R₂ < 2,70. Ce ratio peut s'interpréter notamment comme le rapport de la somme des éléments formateurs du réseau des verres sur la somme des éléments modificateurs de ce réseau.

A ce titre, on peut le considérer comme un paramètre de réglage de la viscosité des verres considérés.

La silice est l'un des oxydes qui forme le réseau des verres selon l'invention et joue un rôle essentiel pour leur stabilité.

Le taux de silice, SiO₂, des compositions sélectionnées est compris entre 54,5 et 58 %, notamment supérieur à 55 %, voire supérieur à 55,5 % et/ou notamment inférieur ou égal à 57 %.

Pour les compositions dont le taux de SiO₂ est supérieur à 57 %, le taux de B₂O₃ est supérieur à 2 %.

L'alumine constitue également un formateur du réseau des verres selon

l'invention et joue un rôle très important à l'égard de la résistance de ces verres. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, la diminution du pourcentage de cet oxyde en dessous de 12 % entraîne une augmentation sensible de l'attaque hydrolytique du verre tandis qu'une trop forte augmentation du pourcentage de cet oxyde entraîne des risques de dévitrification et une augmentation de la viscosité.

Le taux d'alumine, Al_2O_3 , des compositions sélectionnées est compris entre 12 et 15,5 %, notamment supérieur à 13 % et/ou notamment inférieur à 15 %.

Le taux de chaux, CaO , des compositions sélectionnées est compris entre 10 17 et 25 %, notamment supérieur à 18 %, voire même supérieur à 20 % et/ou notamment inférieur à 24 %.

Le taux de magnésie, MgO , des compositions sélectionnées est compris entre 0 et 5 %, notamment supérieur à 0,1 %, et même supérieur à 0,5 %, voire même supérieur à 1 % et/ou inférieur à 4 %.

15 Les limites définies en oxydes alcalino-terreux, chaux et magnésie, permettent de régler la viscosité et contrôler la dévitrification des verres selon l'invention. Une bonne aptitude au fibrage est obtenue en choisissant la somme de ces oxydes alcalino-terreux comprise entre 21 et 28 % : en effet on a pu constater que les phénomènes de dévitrification s'accentuent dans des 20 proportions inacceptables au-dessus de 28 %, et que la viscosité des verres devient généralement trop élevée quand la teneur en alcalino-terreux est inférieure à 21 %.

Des alcalins, notamment soude, Na_2O , et potasse, K_2O , peuvent être introduits dans les compositions des fils de verre selon l'invention pour limiter plus 25 la dévitrification et réduire éventuellement la viscosité du verre. La teneur en oxydes alcalins $Na_2O + K_2O + Li_2O$ doit cependant rester inférieure ou égale à 2 % pour éviter une augmentation de la conductivité électrique inacceptable pour les applications dans le domaine de l'électronique et pour éviter une diminution pénalisante de la résistance hydrolytique du verre. Le taux d'alcalin est 30 généralement supérieur à 0,1 %, dû à la présence d'impuretés contenues dans les matières premières porteuses d'autres constituants. La composition peut contenir un seul oxyde alcalin (parmi Na_2O , K_2O et Li_2O) ou peut contenir une combinaison d'au moins deux oxydes alcalins.

Selon une variante de l'invention, le taux d'alcalin est essentiellement obtenu avec de la soude, Na_2O .

Le taux de bore est inférieur ou égal à 3 %. On souhaite en effet limiter cet oxyde à de faibles teneurs car le prix des matières premières porteuses de bore est élevé. Dans un mode de réalisation de l'invention, le taux de bore peut être avantageusement inférieur ou égal à 0,5 %. Du bore peut être introduit en quantité modérée par l'incorporation, comme matière première, de déchets de fils de verre comprenant du bore, par exemple des déchets de fils de verre E. Cette variante correspond notamment aux compositions dont le taux de bore est compris entre 0,5 et 3 %.

Du Fluor, F_2 , peut être ajouté en faible quantité pour améliorer la fusion du verre, ou être présent à l'état d'impureté.

Les teneurs éventuelles en TiO_2 , et/ou en Fe_2O_3 sont plutôt à considérer comme des teneurs en impuretés, fréquemment rencontrées dans cette famille de composition.

Dans la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral, et les compositions selon l'invention peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3 % de composés à considérer comme des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce genre de composition.

Dans le cadre des limites définies précédemment, on a pu établir que des compositions respectant la somme des éléments formateurs de réseau $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ comprise entre 70 et 73 %, notamment inférieure ou égale à 72 %, présentent un domaine particulièrement intéressant pour les conditions de fibrage. En effet, il est connu que SiO_2 et Al_2O_3 sont des oxydes formateurs du réseau des verres qui permettent de régler la viscosité des verres. Des compositions comportant moins de 70 % de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ sont trop fluides pour autoriser une plage de fibrage (définie comme la différence entre la température correspondant à une viscosité du verre égale à $10^{2.5}$ Poises (décipascal seconde) (notée $T_{\log 2.5}$) et la température de liquidus (notée T_{liquidus}) satisfaisante. Les compositions qui comportent plus de 73 % de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ sont trop visqueuses pour être fibrées dans des conditions satisfaisantes et présentent des températures de liquidus élevées et dévitrifient facilement au fibrage.

Un effet surprenant a été observé pour les compositions présentant un ratio R1 = $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ inférieur à 0,7. En effet, les compositions selon l'invention présentent une dévitrification notablement plus modérée que des compositions de domaines voisins. On peut ainsi obtenir des compositions dont la température de liquidus, T_{liquidus} , est inférieure ou égale à 1200°C.

Un critère particulièrement avantageux permet notamment de sélectionner des compositions dont les viscosités sont adaptées aux conditions de fibrage, notamment avec une plage de fibrage supérieure à 100°C, tout en obtenant des températures de conditionnement raisonnablement basses, notamment avec la température correspondant à une viscosité de $10^{2,5}$ Poises inférieure à 1330°C. Ce critère, basé sur le ratio R2, s'écrit : $2,35 < R2 < 2,70$.

Il s'est avéré que cette sélection permet d'obtenir, grâce à un compromis judicieux entre l'effet des différents oxydes, des plages de fibrage importantes, notamment supérieures à 100°C, et même à 120°C. Les verres selon l'invention peuvent ainsi être fibrés avec un rendement satisfaisant dans des conditions industrielles d'exploitation.

En outre, ces verres présentent une viscosité de $10^{2,5}$ Poises (soit environ 316 Poises) à une température comprise entre 1300 et 1330°C, notamment inférieure ou égale à 1320°C et une viscosité de 10^3 Poises à une température comprise entre 1220 et 1250°C, notamment inférieure ou égale à 1240°C, ce qui autorise leur transport dans les canaux des fours sans dépenses importantes d'énergie et leur utilisation dans des installations traditionnelles de fibrage de verre E. De ce fait et du fait du coût réduit des compositions selon l'invention, le coût global de production des fils selon l'invention est avantageusement diminué par rapport au coût habituel de production des fils de verre E.

Les teneurs respectives en F_2 et en Li_2O restent également avantageusement inférieures à 1 % pour éviter des défauts d'opacification des verres, des problèmes importants de traitement de fumées et les problèmes précédemment mentionnés liés aux taux importants d'oxydes alcalins, cette limitation permettant également d'obtenir les verres particulièrement économiques et de mise en oeuvre facile recherchés selon l'invention.

De même les taux limités de bore B_2O_3 (inférieur à 3 %) permettent de réduire le coût du traitement des fumées comparé à celui des verres E

traditionnels.

Les fils selon l'invention peuvent ainsi être réalisés et mis en oeuvre comme les fils de verre E et sont en outre beaucoup plus économiques.

Les fils de verre selon l'invention sont obtenus à partir des verres de composition précédemment décrite selon le procédé suivant : on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement. Il peut s'agir d'un support en rotation lorsque les fils sont collectés sous forme d'enroulements ou d'un support en translation lorsque les fils sont coupés par un organe servant également à les étirer ou lorsque les fils sont projetés par un organe servant à les étirer de façon à former un mat.

Les fils obtenus, éventuellement après d'autres opérations de transformation, peuvent ainsi se présenter sous différentes formes : fils continus, fils coupés, tresses, rubans, mats, réseaux, voiles (ou autres structures où les filaments constituant les fils sont dissociés et dispersés)...., ces fils étant composés de filaments de diamètre pouvant aller de 5 à 24 microns environ.

Le verre fondu alimentant les filières est généralement obtenu à partir de matières (ou produits ou composants ou matériaux) éventuellement pures (issues par exemple de l'industrie chimique) mais le plus souvent naturelles, ces dernières comprenant parfois des impuretés à l'état de traces, ces matières premières (pures ou naturelles) étant mélangées dans des proportions appropriées pour obtenir la composition désirée, puis étant fondues. La température du verre fondu (et donc sa viscosité) est réglée de façon traditionnelle par l'opérateur de façon à permettre le fibrage du verre en évitant notamment les problèmes de dévitrification et de façon à obtenir la meilleure qualité possible des fils de verre. Avant leur rassemblement sous forme de fils, les filaments sont généralement revêtus d'une composition d'ensimage (choisie de façon traditionnelle en fonction notamment de la destination des fils) permettant de les protéger de l'abrasion et facilitant leur association ultérieure avec des matières à renforcer.

Selon un procédé de fabrication des fils selon l'invention particulièrement

avantageux, une partie au moins des matières premières utilisées pour réaliser le verre fondu sont des déchets de fils de verre, préférentiellement des déchets de fils de verre de renforcement, par exemple des déchets de fils de verre tels que définis selon l'invention et/ou des déchets de fils de verre E. Dans ce dernier cas, 5 il s'agit par exemple de déchets de fils présentant la composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux : SiO_2 : 52-57 % ; Al_2O_3 : 12-16 % ; CaO : 16-25 % ; MgO : 0-6 % ; B_2O_3 : 5-13 %, oxydes alcalins (essentiellement Na_2O et/ou K_2O) : 0-2 % (cette composition pouvant également comprendre d'autre(s) composant(s) dans des proportions n'excédant pas 1,5 % pour chaque autre 10 composant), les fils de cette composition étant en pratique considérés comme étant des fils de verre E. De façon particulièrement surprenante, les déchets de fils de verre tels que les fils de verre E, posant des difficultés de recyclage dans la fabrication des fils de verre E, sont ici parfaitement réutilisables dans la fabrication de fils de verre selon l'invention. Ils peuvent être réintroduits sans difficulté dans le 15 mélange de matières premières utilisé pour réaliser le verre fondu, les proportions des autres matières premières utilisées (généralement des matières premières naturelles et/ou pures) étant réajustées pour obtenir la composition telle que définie selon l'invention. De la même façon des déchets de fils tels que définis selon l'invention peuvent être utilisés et/ou éventuellement des déchets d'autres 20 fils de verre de renforcement. Les déchets de fils de verre proviennent généralement des déchets ou rebuts non bobinés (ou non récupérés sur des supports en translation) récupérés sous les filières de fabrication des fils de verre mais peuvent également provenir des déchets ou rebuts de finissage des produits obtenus (bords découpés des mats, extrémités des enroulements,...), ces 25 déchets ou rebuts étant éventuellement traités (par exemple thermiquement) afin d'éliminer, le cas échéant, l'ensimage les recouvrant et étant broyés de façon à présenter, le cas échéant, une granulométrie comparable à celle des autres matières premières utilisées pour réaliser les fils selon l'invention.

De préférence, le taux de déchets de fils de verre présents dans le 30 mélange de matières premières que l'on fond pour obtenir le verre fondu de composition selon l'invention, représente de 0 à 35 % en poids du mélange, de façon particulièrement préférée il est compris entre 0 et 25 % en poids du mélange et de façon particulièrement avantageuse il constitue de 5 à 20 % en

10

poids du mélange. Le procédé utilisant les déchets de fils de verre est particulièrement économique, et permet d'obtenir des coûts de fabrication encore plus avantageux conformément à l'invention.

Les composites obtenus à partir des fils selon l'invention comprennent au moins une matière organique et/ou au moins une matière inorganique et comprennent des fils de verre, une partie au moins des fils étant les fils de verre selon l'invention.

Eventuellement, les fils de verre selon l'invention peuvent déjà avoir été associés, par exemple en cours d'étirage, à des filaments de matière organique de façon à obtenir des fils composites. Par extension, par "fils de verre dont la composition comprend...", on entend selon l'invention des "fils formés à partir de filaments de verre dont la composition comprend...", les filaments de verre étant éventuellement associés à des filaments organiques avant le rassemblement des filaments en fils.

Les avantages présentés par les fils de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples suivants notés Ex. 1 à Ex. 10, figurant dans le tableau I, illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

Des exemples comparatifs, notés A, B, C, D, E sont portés dans le tableau II.

Dans ces exemples, des fils de verre composés de filaments de verre de 14 μm de diamètre sont obtenus par étirage de verre fondu, le verre présente la composition mentionnée dans le tableau I, exprimée en pourcentages pondéraux.

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou supérieure à 100 %, il est à comprendre que le taux résiduel correspond aux impuretés, composants minoritaires non analysés, taux d'au plus 1 à 2 % et/ou n'est dû qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

On note R1, le ratio : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$.

On note R2, le ratio : $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3}$.

On note $T(\log 2.5)$ la température à laquelle la viscosité du verre est de $10^{2.5}$ Poises (décipascal seconde).

On note $T(\log 3)$ la température à laquelle la viscosité du verre est de 10^3

Poises (décipascal seconde).

On note $T_{liquidus}$ la température de liquidus du verre, correspondant à la température à laquelle la phase la plus réfractaire, qui peut dévitrifier dans le verre, a une vitesse de croissance nulle et correspond ainsi à la température de fusion de cette phase dévitrifiée.

On nomme "plage de fibrage" la différence entre les températures : $T(\log 2,5) - T_{liquidus}$.

Toutes les compositions selon l'invention (Ex. 1 à Ex. 10) présentent une plage de fibrage supérieure à 100°C, voire supérieure à 110°C, et même supérieure à 120°C.

Les compositions selon l'invention ont une viscosité compatible avec le procédé de fibrage, avec notamment une température, $T(\log 2,5)$, inférieure ou égale à 1330°C, et même notamment inférieure à 1320°C.

Les compositions selon l'invention ont des températures de liquidus, $T_{liquidus}$, compatibles avec le procédé de fibrage, notamment inférieures ou égales à 1200°C.

Les compositions selon l'invention présentent un ratio R1 inférieur à 0,7.

Les compositions selon l'invention présentent un ratio R2, somme de formateur de réseau divisé par la somme des modificateurs, compris entre 2,35 et 2,7.

Les exemples comparatifs, A à E, permettent d'illustrer les avantages de la zone sélectionnée selon l'invention.

En effet, l'exemple A illustre le cas des teneurs en silice plus élevées que selon l'invention, avec une somme $SiO_2 + Al_2O_3 > 73\%$, et le ratio R2 est élevé, supérieur à 2,8. On obtient avec ce verre une bonne plage de fibrage, mais une température $T(\log 2,5)$ supérieure à 1350°C ce qui entraîne des surcoûts pour le conditionnement du verre.

L'exemple B illustre le cas d'une composition pauvre en silice, avec $SiO_2 + Al_2O_3 < 70\%$. Le ratio R2 est faible, inférieur à 2,35.

On obtient alors une température $T(\log 2,5)$ avantageuse pour le conditionnement du verre, mais la plage de fibrage, inférieure à 100°C, est insuffisante pour obtenir de bon rendement de fibrage.

L'exemple C illustre le cas d'une composition à faible teneur en alumine,

12

avec $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 70\%$. On observe les mêmes conclusions que pour l'exemple B.

5 L'exemple D illustre le cas où $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ est compris dans la plage souhaitée, mais où le ratio $R1$ est supérieur ou égal à 0,7. Dans ce cas on observe une température de liquidus élevée, de 1240°C. Cette dernière conduit à une plage de fibrage insuffisante, inférieure à 100°C. Il apparaît que pour conserver des températures de liquidus inférieures ou égales à 1200°C, il est souhaitable de respecter le critère $R1 < 0,7$.

10 L'exemple E illustre le cas de taux en silice élevé (58 %) avec un taux de bore inférieur à 2 %. Le ratio $R2$ est supérieur à 2,7. Dans ce cas, la température $T(\log 2,5)$ atteint 1350°C, ce qui reste trop élevé par rapport aux applications visées dans l'invention.

Les fils de verre selon l'invention conviennent avantageusement pour toutes les applications habituelles des fils de verre E classiques.

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
SiO ₂	56,5	55	58	58	58	57,5	57	56,8	56,5	56,5
Al ₂ O ₃	15	15	14	14	14	14	15	15	15	15
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	71,5	70	72	72	72	71,5	72	71,8	71,5	71,5
CaO	23	24	21,5	21,5	22,5	23,5	22	22,5	23	24
MgO	2	3	1,5	3	2	1,5	3	4	2,5	2,5
RO = CaO + MgO	25	27	23	24,5	24,5	25	25	26,5	26,5	26,5
R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	1	1	2	1	1	1	1	1	0,1	0,1
B ₂ O ₃	2	1,5	3	2,5	2,5	2,5	2	0,5	2,8	2
R1 = Al ₂ O ₃ /CaO	0,65	0,63	0,65	0,65	0,62	0,6	0,68	0,67	0,65	0,63
R2 = $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3}$	2,55	2,37	2,57	2,67	2,57	2,50	2,57	2,56	2,42	2,5
T(log 2,5) (°C)	1315	1300	1320	1325	1315	1320	1315	1320	1320	1320
T(log 3) (°C)	1235	1220	1235	1240	1240	1235	1240	1240	1240	1240
T _{liquatus} (°C)	1180	1200	≤ 1200	≤ 1200	≤ 1200	≤ 1200	≤ 1200	≤ 1200	≤ 1200	≤ 1200
Plage de fibrage (°C)	135	100	≥ 120	≥ 120	≥ 125	≥ 115	≥ 120	≥ 115	≥ 120	≥ 120

Tableau I

	A	B	C	D	E
SiO ₂	60,8	54	57	56	58
Al ₂ O ₃	12,7	15	12	16	15
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	73,5	69	69	72	73
CaO	21,5	23	23,5	22,3	22
MgO	3,2	3,5	3,5	3	1,5
RO = CaO + MgO	24,7	26,5	27	25,3	23,5
R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0,55	1,5	1	0,7	1,5
B ₂ O ₃	0,5	2,5	2	1	1,5
R1 = Al ₂ O ₃ /CaO	0,59	0,65	0,5	0,72	0,68
R2 = $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3}$	2,85	2,26	2,3	2,6	2,75
T(log 2,5) (°C)	1380	1275	1270	1330	1350
T(log 3) (°C)	1290	1200	1195	1250	1265
T _{liquidus} (°C)	1200	1190	1190	1240	1190
Plage de fibrage (°C)	180	85	80	90	160

Tableau II

REVENDICATIONS

1. Fil de verre de renforcement dont la composition comprend les constituants suivants, dans les limites définies ci-après, exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	54,5 à 58 %
	Al ₂ O ₃	12 à 15,5 %
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	70 à 73 %
	CaO	17 à 25 %
10	MgO	0 à 5 %
	RO = CaO + MgO	21 à 28 %
	R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	jusqu'à 2 %
	TiO ₂	moins de 1 %
	Fe ₂ O ₃	moins de 0,5 %
15	B ₂ O ₃	jusqu'à 3 %
	F ₂	moins de 1 %

et telle que le ratio R₁ = Al₂O₃/CaO soit inférieur à 0,7, et lorsque SiO₂ est supérieur à 57 %, le taux de bore B₂O₃ est supérieur à 2 %.

2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition respecte le critère :

$$2,35 < R_2 = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{RO + R_2O + B_2O_3} < 2,70$$

3. Fil de verre selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition comprend un taux de silice, SiO₂, tel que SiO₂ ≤ 57 %.

4. Fil de verre selon l'une des revendications 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que la composition comprend un taux de bore, B₂O₃, tel que :

$$B_2O_3 \leq 0,5 \%$$

5. Fil de verre selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la composition comprend un taux de bore, B₂O₃, tel que :

$$0,5 \% \leq B_2O_3 \leq 3 \%$$

30 6. Composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou inorganique(s), caractérisé en ce qu'il comprend des fils de verre tels que définis

par l'une des revendications 1 à 5.

7. Procédé de fabrication de fils de verre tels que définis dans l'une des revendications 1 à 5 selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs 5 filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le verre fondu alimentant les orifices de la ou des filières présente la composition suivante, 10 exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	54,5 à 58 %
	Al ₂ O ₃	12 à 15,5 %
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	70 à 73 %
	CaO	17 à 25 %
15	MgO	0 à 5 %
	RO = CaO + MgO	21 à 28 %
	R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	jusqu'à 2%
	TiO ₂	moins de 1 %
	Fe ₂ O ₃	moins de 0,5 %
20	B ₂ O ₃	jusqu'à 3 %
	F ₂	moins de 1 %

et telle que le ratio R1 = Al₂O₃/CaO soit inférieur à 0,7, et lorsque SiO₂ est supérieur à 57 %, le taux de bore B₂O₃ est supérieur à 2 %.

9. Procédé selon l'une des revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le verre fondu est obtenu à partir de matières premières mélangées dans des proportions appropriées, une partie au moins desdites matières premières étant 25 des déchets de fils de verre.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les déchets sont des déchets de fils de verre E et/ou des déchets de fils de verre tels que 30 définis selon l'une des revendications 1 à 5.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que les déchets représentent de 0 à 35 % en poids des matières premières.

12. Composition de verre adaptée à la réalisation de fils de verre de renforcement comprenant les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	54,5 à 58 %
5	Al_2O_3	12 à 15,5 %
	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	70 à 73 %
	CaO	17 à 25 %
	MgO	0 à 5 %
	$\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$	21 à 28 %
10	$\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	jusqu'à 2%
	TiO_2	moins de 1 %
	Fe_2O_3	moins de 0,5 %
	B_2O_3	jusqu'à 3 %
	F_2	moins de 1 %
15	et telle que le ratio $\text{R}_1 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ soit inférieur à 0,7, et lorsque SiO_2 est supérieur à 57 %, le taux de bore B_2O_3 est supérieur à 2 %.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/03038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 12858 A (GALLO MARCELO HERNAN ; BAZIN JEAN PAUL (FR); CREUX SOPHIE (FR); FOU) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application claims; examples ---	1-12
A	FR 2 692 248 A (VETROTEX FRANCE SA) 17 December 1993 (1993-12-17) claims; examples ---	1-12
A	WO 85 02395 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 6 June 1985 (1985-06-06) claims; examples ---	1-12
A	WO 85 02393 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 6 June 1985 (1985-06-06) claims; examples ---	1-12
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2001

Date of mailing of the International search report

12/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/03038

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2 027 687 C (FOKIN ALEKSANDR I ;GLUKHOV VIKTOR V (RU); KHANNANOV AMIR N (RU); T) 27 January 1995 (1995-01-27) claim; examples ---	1-12
A	JP 57 077043 A (ASAHI FIBER GLASS CO LTD) 14 May 1982 (1982-05-14) claims; examples ---	1-12
A	GB 1 391 384 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 23 April 1975 (1975-04-23) claims 18,19; table 5 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9912858	A 18-03-1999	FR 2768144 A		12-03-1999
		AU 9166698 A		29-03-1999
		BR 9806170 A		19-10-1999
		CZ 9901664 A		17-11-1999
		EP 0951457 A		27-10-1999
		NO 992227 A		05-07-1999
		SK 62799 A		12-06-2000
		US 6136735 A		24-10-2000
FR 2692248	A 17-12-1993	NONE		
WO 8502395	A 06-06-1985	EP 0162108 A		27-11-1985
		JP 61500491 T		20-03-1986
WO 8502393	A 06-06-1985	EP 0162917 A		04-12-1985
		JP 61500490 T		20-03-1986
RU 2027687	C 27-01-1995	NONE		
JP 57077043	A 14-05-1982	JP 1027009 B		26-05-1989
		JP 1553291 C		04-04-1990
GB 1391384	A 23-04-1975	AR 198215 A		07-06-1974
		AT 370388 B		25-03-1983
		AT 378873 A		15-08-1982
		AU 5450673 A		17-10-1974
		BE 798819 A		16-08-1973
		CA 975386 A		30-09-1975
		CH 602503 A		31-07-1978
		CS 177129 B		29-07-1977
		DD 107005 A		12-07-1974
		DE 2320720 A		08-11-1973
		DK 340775 A		28-07-1975
		ES 414161 A		01-06-1976
		FI 56517 B		31-10-1979
		FI 771877 A, B,		14-06-1977
		FI 771878 A, B,		14-06-1977
		FR 2182184 A		07-12-1973
		IL 42018 A		31-10-1977
		IN 139472 A		26-06-1976
		IT 986640 B		30-01-1975
		JP 57007089 B		08-02-1982
		NL 7305629 A, B,		30-10-1973
		NO 133269 B		29-12-1975
		NO 750123 A, B,		30-10-1973
		NO 752092 A		30-10-1973
		NO 135629 B		24-01-1977
		SE 386156 B		02-08-1976
		SE 410730 B		29-10-1979
		SE 7513371 A		27-11-1975
		CS 177146 B		29-07-1977
		ZA 7302196 A		29-05-1974
		CS 177147 B		29-07-1977

RAPPORT INTERNATIONAL DE RECHERCHE

Demande Internationale N°
PCT/FR 00/03038

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C13/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 12858 A (GALLO MARCELO HERNAN ; BAZIN JEAN PAUL (FR); CREUX SOPHIE (FR); FOU) 18 mars 1999 (1999-03-18) cité dans la demande revendications; exemples ---	1-12
A	FR 2 692 248 A (VETROTEX FRANCE SA) 17 décembre 1993 (1993-12-17) revendications; exemples ---	1-12
A	WO 85 02395 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 6 juin 1985 (1985-06-06) revendications; exemples ---	1-12
A	WO 85 02393 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 6 juin 1985 (1985-06-06) revendications; exemples ---	1-12
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 février 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT INTERNATIONAL DE RECHERCHE

Dem : Internationale No
PCT/FR 00/03038

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	RU 2 027 687 C (FOKIN ALEKSANDR I ;GLUKHOV VIKTOR V (RU); KHANNANOV AMIR N (RU); T) 27 janvier 1995 (1995-01-27) revendication; exemples ----	1-12
A	JP 57 077043 A (ASAHI FIBER GLASS CO LTD) 14 mai 1982 (1982-05-14) revendications; exemples ----	1-12
A	GB 1 391 384 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 23 avril 1975 (1975-04-23) revendications 18,19; tableau 5 ----	1-12

RAPPORT INTERNATIONAL DE RECHERCHE

Renseignements relatifs à... membres de familles de brevets

Dern. Internationale No

PCT/FR 00/03038

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 9912858 A	18-03-1999	FR 2768144 A	AU 9166698 A	BR 9806170 A	12-03-1999 29-03-1999 19-10-1999
		CZ 9901664 A	EP 0951457 A	NO 992227 A	17-11-1999 27-10-1999 05-07-1999
		SK 62799 A	US 6136735 A		12-06-2000 24-10-2000
FR 2692248 A	17-12-1993	AUCUN			
WO 8502395 A	06-06-1985	EP 0162108 A	JP 61500491 T		27-11-1985 20-03-1986
WO 8502393 A	06-06-1985	EP 0162917 A	JP 61500490 T		04-12-1985 20-03-1986
RU 2027687 C	27-01-1995	AUCUN			
JP 57077043 A	14-05-1982	JP 1027009 B	JP 1553291 C		26-05-1989 04-04-1990
GB 1391384 A	23-04-1975	AR 198215 A	AT 370388 B	AT 378873 A	07-06-1974 25-03-1983 15-08-1982
		AU 5450673 A	BE 798819 A	CA 975386 A	17-10-1974 16-08-1973 30-09-1975
		CH 602503 A	CS 177129 B	CH 602503 A	31-07-1978 29-07-1977
		DD 107005 A	DE 2320720 A	CS 177129 B	12-07-1974 08-11-1973
		DE 340775 A	DK 340775 A	DE 2320720 A	28-07-1975
		ES 414161 A	ES 414161 A	DK 340775 A	01-06-1976
		FI 56517 B	FI 771877 A, B,	ES 414161 A	31-10-1979
		FI 771878 A, B,	FR 2182184 A	FI 771877 A, B,	14-06-1977
		FR 2182184 A	IL 42018 A	FR 2182184 A	07-12-1973
		IL 42018 A	IN 139472 A	IL 42018 A	31-10-1977
		IN 139472 A	IT 986640 B	IN 139472 A	26-06-1976
		IT 986640 B	JP 57007089 B	IT 986640 B	30-01-1975
		JP 57007089 B	NL 7305629 A, B,	JP 57007089 B	08-02-1982
			NO 133269 B	NL 7305629 A, B,	30-10-1973
			NO 750123 A, B,	NO 133269 B	29-12-1975
			NO 752092 A	NO 750123 A, B,	30-10-1973
			NO 135629 B	NO 752092 A	30-10-1973
			SE 386156 B	NO 135629 B	24-01-1977
			SE 410730 B	SE 386156 B	02-08-1976
			SE 7513371 A	SE 410730 B	29-10-1979
			CS 177146 B	SE 7513371 A	27-11-1975
			ZA 7302196 A	CS 177146 B	29-07-1977
			CS 177147 B	ZA 7302196 A	29-05-1974
				CS 177147 B	29-07-1977